

# 異常粘性流動における構造変化に現われる

## 高分子溶液とグリースとの差異

山口文之助, 神戸博太郎

### A Difference between Polymer Solutions and Greases in the Change of Structure Occurring in their Abnormal Flows.

Bunnosuke YAMAGUCHI and Hirotao KAMBE.

**ABSTRACT:** The intrinsic viscosities at extremely low and high rates of shear have been formulantly computed of the polymer solutions and the grease for which the validity of our equation of structure viscosity has been ascertained in the previous study. From the comparisons of the intrinsic viscosity of each of these colloids at low rates of shear with its intrinsic viscosity at high rates of shear, it has been perceived that, in the case of grease (micelle-colloid) at least at very high rates of shear, the micelles of soap that act as kinetic units in the dispersion at low rates of shear should be shredded into much smaller units, while in the case of polymer solutions (molecule-colloids), the kinetic units of solute (polymer molecules) do not break down even at very high rates of shear, although, in both cases, the structure due to the mutual co-ordination between micelles or polymer molecules should of course be deemed to be broken down by shearing stress.

(Received October. 3, 1951)

著者等<sup>(1)</sup>は先に構造粘性の現象の知られている各種の非ニュートン液の歪力-流動関係を一般に

$$V = \frac{P}{\eta_0} \left[ 1 + \frac{\{(m-1)/100\}\{(1/K)-1\}-1}{\{(m-1)/100\}\{(1/K)-1\}+(m-1)} \left( \frac{1}{K} - 1 \right) e^{-\gamma/P} + \frac{(1/K)-1}{\{(m-1)/100\}\{(1/K)-1\}+(m-1)} \right] \times \frac{1-e^{-\gamma/P}}{e^{\gamma/(mP)}-1}$$

を誘導し(但し  $V$  は流動速度,  $P$  は粘度計細管の内壁における歪力, また  $K = \eta_\infty/\eta_0$  にして  $\eta_\infty$  及び  $\eta_0$  はそれぞれ歪力の甚だ大なるとき及び小なるときの極限の一定粘度を示し,  $\gamma$  は流動弾性恒数と命名された液体の物質恒数である), 特に歪力の広範囲に亘る異常粘性流動の測定結果が知られている各種濃度の高分子溶液(ゴムのトルオール溶液及び三硝酸繊維素の醋酸ブチル溶液)及びグリースの場合について, 上式の成立性を証明したが(それらの各溶液に對して決定された上式

甚だよく表示し得る一般式

の各恒数の値を第1~3表に再録した), なおその際ゴム溶液, 硝酸繊維素溶液の如き分子コロイド

第 1 表

各種濃度のゴムのトルオール溶液の  $K$ ,  $\eta_0$  及び  $\gamma$  の値 (但し  $m=100$  として算出) (20°C)

濃度(%)	$K$	$\eta_0$ (ポアーズ)	$\gamma$ (ダイン/厘 <sup>2</sup> )
4	$10^{-3}$	112	$7.50 \times 10^3$
2	$10^{-1.65}$	3.63	$1.91 \times 10^3$
1	0.13	0.277	$6.31 \times 10^2$
0.5	0.4	0.0575	$3.65 \times 10^2$

第 2 表

各種濃度の三硝酸纖維素の醋酸ブチル溶液の  $K$ ,  $\eta_0$  及び  $\gamma$  の値 (但し  $m=20$  として算出) (20°C)

濃度(%)	$K$	$\eta_0$ (ポアーズ)	$\gamma$ (ダイン/厘 <sup>2</sup> )
1	$10^{-4.9}$	$1.33 \times 10^3$	$7.95 \times 10^3$
0.5	$10^{-3.7}$	82.5	$1.94 \times 10^3$
0.25	$10^{-2.4}$	3.98	$7.95 \times 10^2$
0.1	0.08	0.174	172
0.05	0.3	0.0417	69.2

第 3 表

各種の石鹼濃度のカルシウム・グリースの  $K$ ,  $\eta_0$  及び  $\gamma$  の値 (但し  $m=3$  として算出) (77°F)

石鹼濃度 (%)	$K$	$\eta_0$ (ポアーズ)	$\gamma$ (ダイン/厘 <sup>2</sup> )
3.0	$10^{-3.15}$	$2.75 \times 10^3$	$2.05 \times 10^3$
6.1	$10^{-3.5}$	$8.85 \times 10^3$	$1.48 \times 10^3$
10.1	$10^{-3.7}$	$1.41 \times 10^4$	$1.48 \times 10^4$
13.1	$10^{-3.85}$	$2.75 \times 10^4$	$5.63 \times 10^4$
18.8	$10^{-4.0}$	$6.23 \times 10^4$	$1.05 \times 10^5$
22.5	$10^{-4.1}$	$1.15 \times 10^5$	$2.00 \times 10^5$

とグリースの如きミセル・コロイドとの場合では、上式から決定された流動弾性恒数  $\gamma$  と濃度あるいは  $K$  との関係に著しい差異のあることを指摘すると共に、その差異が構造粘性の原因をなす液体構造の相違に基くものであることを暗示しておいたが、その後そのような差異に関して更に若干考察を進めたところを本報告に記載する。

1.  $\eta_0$  と濃度との関係

異常粘性流動における構造変化に現われる高分子溶液とグリースとの間の差異について考察を進めるための段階として、先ず前研究において得たデータ (第 1~3 表) から、ゴム溶液、三硝酸纖維素溶液及びグリースの各場合における  $\eta_0$  と濃度との関係を検討した。 $\eta_0$  及び  $\eta_\infty$  の溶媒の粘度\* ( $\eta_{solv}$ ) に対する比、即ち相対粘度をそれぞれ  $\eta'_0$  及び  $\eta'_\infty$  とすれば。

$$\eta'_0 = \frac{\eta_0}{\eta_{solv}}, \quad \eta'_\infty = \frac{\eta_\infty}{\eta_{solv}}$$

\* ゴム溶液の場合の溶媒 (トルオール) の粘度は 0.00566 ポアズ (20°C), 三硝酸纖維素溶液の溶媒 (醋酸ブチル) の粘度は 0.00770 ポアズ (20°C), またグリースの基油の粘度は 1.2 ポアズ (77°F) として計算を行った。

$$\therefore \frac{\eta'_\infty}{\eta'_0} = \frac{\eta_\infty}{\eta_0} = K$$

である。さて一般に溶液の相対粘度 ( $\eta'_0$ ) と濃度 ( $C$ ) との関係が

$$\eta'_0 = 1 + a_1 C + a_2 C^2 + a_3 C^3 + \dots \quad (1)$$

で表わし得ると考えれば、歪力の甚だ小さい場合の Intrinsic viscosity は

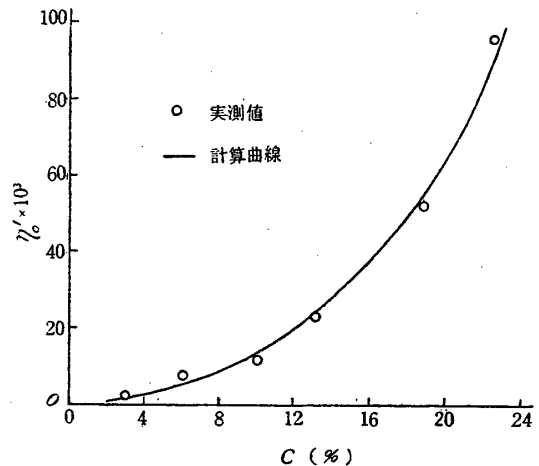
$$[\eta_0] = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{\eta'_0 - 1}{C} \right) = a_1 \quad (2)$$

で與えられる。

(1) 式がグリースの場合に成立することは、グリースに関する第 3 表の結果から求めた各濃度における  $\eta'_0$  の計算値が第 1 圖に示す如く、例えば

$$\eta'_0 = 1 + 4.5 \times 10^2 C + 4.5 \times 10 C^2 + 4.5 C^3 \quad (1')$$

の曲線と既に相当よく一致することから確認される。



第 1 圖 グリースの  $\eta'_0$  と石鹼濃度との関係

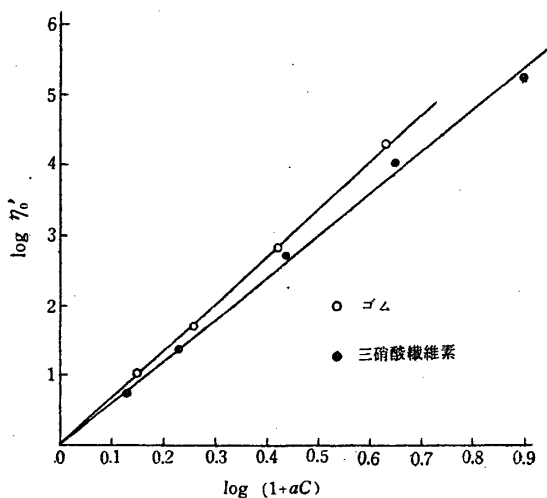
水を分散媒とする石鹼膠状液の場合には、その単位分散粒子である石鹼ミセルの形成が起るのに、いわゆる限界ミセル濃度 (C. M. C.) 以上の濃度が必要とされることがよく知られており、また C. M. C. 以上の濃度では単位ミセルの大きさが濃度に関係なくほぼ一定であるという Hartley<sup>(2)</sup> 等の考えが近年 Harkins 及び Mittelman<sup>(3)</sup> の X 線的研究、Vetter<sup>(4)</sup> の拡散研究その他によつて支持されている。液状炭化水素を分散媒とする石鹼膠状液の場合には、未だそのような実証に乏しいが、Arkin 及び Singleterry<sup>(5)</sup> はベンゾールを分散媒とした Ca-Xylyl-stearate 及び Ca-Xenyl-stearate の膠状液について限界ミセル濃度の存在を認めているから、この種の膠状液の場合も上述

の考えが適用出来るものと考えて差支えないであろう。それ故筆者等はグリースの如き油を分散媒とするミセル・コロイドの場合にも、C. M. C. 以上の濃度では単位分散粒子がほぼ一定の大きさのミセルであつて、その大きさが濃度によつて変化しないと考えた。すなわち、かかる膠状液においては、一定の大きさのミセルが、丁度分子コロイドにおける高分子の如く、濃度に関係なく単位分散粒子として振舞うと考えた。勿論グリースの如く分散質が高濃度の場合には、高濃度の分子コロイドの場合にもそうであるように、単位分散粒子(ミセル)相互間の配位によつて構造粘性の主原因をなすような構造の生起が更に現われている。

上述の考えに従えば、ミセル・コロイドの場合(1)式がC. M. C. 以上の濃度で成立しても、それ以下の濃度ではミセルの分解が起るため最早成立しないと考へねばならない。それ故グリースの場合も(1)式が前述の如く成立するのはC. M. C. 以上の濃度においてであつて、従つてこの場合(2)式で与えられる $[\eta_0]$ は、ミセル粒子の大きさがC. M. C. 以下無限稀釈に至るまで不変であると假定した時の假想の Intrinsic viscosity を意味するものと解釈しなければならぬが、その値を計算すればそれがミセル粒子の大きさに関係をもつことが明かである。

高分子溶液の場合には、(1)式の特別の場合の形と看做すことの出来る Baker<sup>(6)</sup> の式

$$\eta_0' = (1 + aC)^a \quad (3)$$



第2図 ゴム及び三硝酸纖維素溶液に対する(3)式の成立性  
(ゴムの場合は  $a=0.82$ , 三硝酸纖維素の場合は  $a=6.9$ )

が一般によく成立することが知られているが、ゴム溶液及び三硝酸纖維素溶液の場合にもこの式が適合することは、第2図の2つの直線関係が示す如くである。すなわち

ゴム溶液の場合には

$$\eta_0' = (1 + 0.82C)^{6.7}$$

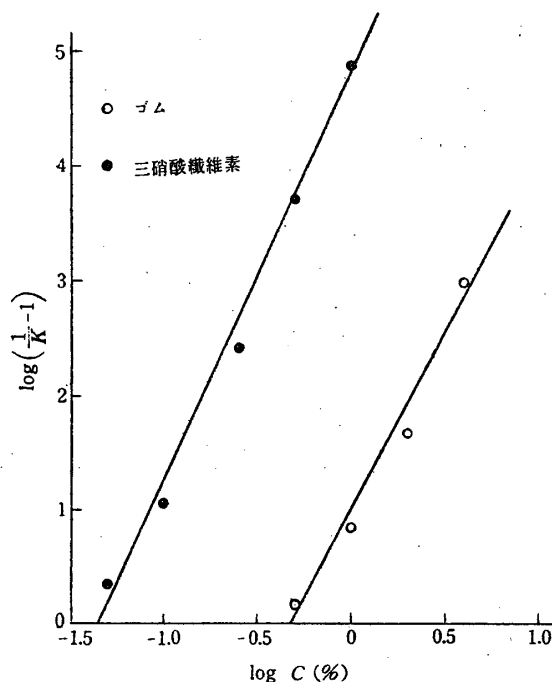
三硝酸纖維素溶液の場合には

$$\eta_0' = (1 + 6.9C)^6$$

の関係が成立する。かくてこの事は分子コロイドの場合も、(1)及び(2)式を適用し得ることを示すものに外ならない。

### 2. $(1/K-1)$ と濃度との関係

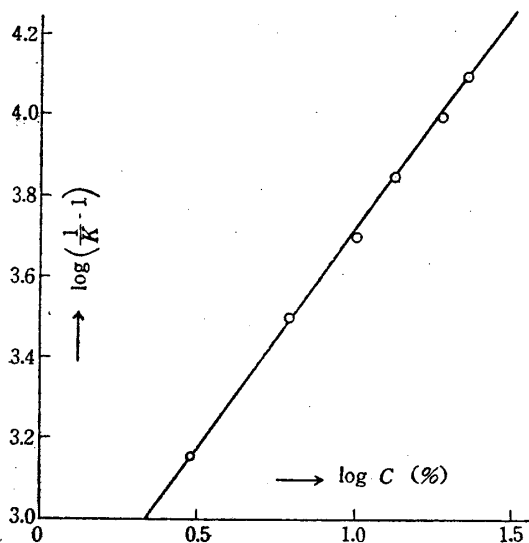
ゴム溶液、三硝酸纖維素溶液、グリースのいずれの場合も  $(1/K-1)$  すなわち  $(\eta_0 - \eta_\infty)/\eta_\infty$  と重量百分率濃度(C)との間には、第3図及び第4図に示す如く



第3図 ゴム溶液及び三硝酸纖維素溶液の  $(\frac{1}{K}-1)$  と濃度(%) との関係

$$\frac{1}{K} - 1 = k C^m \quad (4)$$

の関係が近似的に成立する。但し  $k$  及び  $m$  は恒数であつて、各物質の場合それぞれ第4表に記載の如き数値をとる。 $m$ の値がゴムや硝酸纖維素等の糸状高分子の溶液の場合には、ほぼ3であるに対して、グリースの場合は約1に近い値であることは注目すべきであつて、以下に述べる様



第4図 グリースの  $\left(\frac{1}{K}-1\right)$  と濃度 (%) との関係

第4表 (4) 式中の  $k$  及び  $m$  の値

物質	$m$	$\log k$	$k$
三硝酸纖維素溶液	3.4	4.8	$6.3 \times 10^4$
ゴム溶液	3.1	1.0	10
グリース	1.08	2.64	437

にこの点から構造粘性の現象に伴う内部構造の変化に高分子溶液とグリースとの場合において著しい差異のあることを推論することが出来る。(4)式は近似的な関係式であつて、厳格に云うと恐らく

$$\frac{1}{K}-1 = k_1 C + k_2 C^2 + k_3 C^3 + \dots \quad (5)$$

の如き形で表示さるべきであらう。而して高分子溶液の場合の(4)式の  $m$  の値を簡単のため3と考えるならば、この場合は(5)式の右辺の第3項のみが大きく、他の濃度の項は近似的に無視し得ると考えられた場合に相当し、またグリースの場合は右辺の第1項のみが大きく、他の濃度の項がそれに対し近似的に無視された場合に相当すると考えることが出来る。

3.  $\eta'_\infty$  と濃度との関係

$\eta'_\infty$  と濃度との関係は(1)式及び(4)式から導くことが出来る。すなわち(4)式から

$$\frac{1}{K}-1 = \frac{\eta'_\infty}{\eta'_\infty} - 1 = \frac{1 + a_1 C + a_2 C^2 + a_3 C^3 + \dots}{\eta'_\infty} - 1 = k C^m$$

$$\therefore \eta'_\infty = \frac{1 + a_1 C + a_2 C^2 + a_3 C^3 + \dots}{k C^m + 1} \quad (6)$$

(6)式において  $C$  が甚だ小さい場合を考えると、ゴム溶液及び三硝酸纖維素溶液の場合には、 $m$  が約3である故

$$\eta'_\infty \doteq 1 + a_1 C$$

従つて歪力の充分大きい場合の Intrinsic viscosity は

$$[\eta_\infty] = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{\eta'_\infty - 1}{C} \right) = a_1 \quad (7)$$

で與えられ、且つ(2)式との関係から

$$[\eta_\infty] = [\eta_0] \quad (8)$$

となる。(8)式は(4)式を用いて導いたものである故、(4)式が成立すると同程度の近似においてのみ成立するものと考えなければならないが、この式によつて溶質の単位分散粒子(この場合は分子)の大きさは歪力によつて変化を受けないこと、すなわち分子の分裂は生じないこと(高分子相互の間の二次的の配位結合に起因した液内の構造は勿論歪力の影響によつて壊たれ、それが構造粘性の現象の主原因であると考えられるが)が示されている。

最近 Fox 及び Flory<sup>(7)</sup> は高分子溶液の Intrinsic viscosity が流動速度の増大によつて若干低下することを実験的に認めており、それは恐らく流動歪力による高分子の配向効果に基因したものであるが、その変化量は寧ろ僅少である故、そのような小さい関係は近似的に求めた(8)式では既に無視されていると考えるべきであらう。

次にグリースの場合には  $m$  がほぼ1に近い値である故、 $C$  が甚だ小さい場合(6)式が

$$\eta'_\infty \doteq \frac{1 + a_1 C}{k C + 1} = 1 + (a_1 - i) C$$

となり、従つて

$$[\eta_\infty] = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{\eta'_\infty - 1}{C} \right) = a_1 - k = [\eta_0] - k \quad (9)$$

$$\text{あるいは} \quad [\eta_\infty] < [\eta_0] \quad (10)$$

である。それ故この場合は溶質の単位粒子(ミセル)が、歪力の影響によつて、より小さなものに変化することが意味される。すなわち、グリース

のようなミセル・コロイドの場合には、歪力が充分大きいと、その影響によつてミセル粒子相互の間の配位的結合が破れるばかりでなく、ミセルの分裂を生ずるものと認めなければならない。かくてこの点は異常粘性流動として現われる高分子溶液とグリースとにおける内部構造の変化の著しい差異と認むべきものである。

なほ上述のグリースの場合、(1)'式と(2)式から

$$[\eta_0] = a_1 = 450$$

従つて(9)式から

$$\frac{[\eta_\infty]}{[\eta_0]} = \frac{450 - 437}{450} = \frac{1}{32}$$

なる結果を得る。この数値は決して信頼性をもつたものとは云い難い。何んとなれば、グリースの濃度-粘度関係に(1)式が成立することは確實であろうが、濃度の三次迄の項で表はした(1)'

式における各係数がどの程度正当な数値であるかに疑問があるからである。然しながら、上記の計算によつて兎に角単位ミセルは大きい歪力の影響を受ける場合、相当量の分裂を起すべきであるという推断が許されるであろう。

#### 文 献

- (1) 山口文之助, 神戸博太郎: 理工研報告, 第3巻 (1949), 297—301.
- (2) G. S. Hartley: *Kolloid-Z.*, 88 (1939), 22等.
- (3) W. D. Harkins & R. Mittelmann: *J. Colloid Sci.*, 4 (1949), 363.
- (4) J. Vetter: *J. Phys. Coll. Chem.*, 51 (1947), 262.
- (5) L. Arkin & C. R. Singleterry: *J. A. C. S.*, 70 (1948), 3965.
- (6) F. Baker: *J. Chem. Soc.*, 103 (1913), 1653.
- (7) T. G. Fox, J. C. Fox & P. J. Flory, *J. A. C. S.*, 73 (1951), 1901.

(1951年10月3日受付)